

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69269

(P 2 0 0 2 - 6 9 2 6 9 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F-I	テマコード (参考)
C08L 63/00		C08L 63/00	C 4J002
C08G 59/68		C08G 59/68	4J005
65/18		65/18	4J036
C08K 5/00		C08K 5/00	4J040
5/13		5/13	5D029

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-258930(P 2000-258930)

(22) 出願日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 伊藤 大介
埼玉県上尾市緑丘4-12-8 富吉コーポ20
5

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型組成物及び光ディスク

(57) 【要約】

【課題】 40～60℃のような高温条件でも特性変化が少なく、長期保存が可能となるカチオン重合系紫外線硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 (A) カチオン重合性化合物、(B) ヨードニウム系光カチオン重合開始剤、及び(C) ラジカル禁止剤又は酸化防止剤を含有する紫外線硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) カチオン重合性化合物、(B) ヨードニウム系光カチオン重合開始剤、及び(C) ラジカル禁止剤又は酸化防止剤を含有することを特徴とする紫外線硬化型組成物。

【請求項2】(C) ラジカル禁止剤又は酸化防止剤が、フェノール系化合物であることを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型組成物。

【請求項3】請求項1又は2に記載の紫外線硬化型組成物を接着剤として用いたことを特徴とする貼り合わせ型の光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射により硬化する塗料、接着剤、インキ等の紫外線硬化型組成物に関する。特に、デジタルバーサタイルディスク又はデジタルビデオディスク(DVD)等の貼り合わせ型光ディスクの製造に適した接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】J.V.CrivelloらがJournal of Radiation Curing, 4(3), 2(1977)等において芳香族ヨードニウム塩を光開始剤とする光カチオン重合を報告して以来、芳香族ヨードニウム塩を含有するカチオン重合系紫外線硬化型組成物が、例えば、特開昭63-248825号公報、特開平11-217518号公報、特開平11-315132号公報等に記載されるように、塗料、接着剤、インキ等の用途に応用されてきた。

【0003】しかしながら、芳香族ヨードニウム塩を含有する紫外線硬化型組成物は、夏期や高温地域の輸送等におけるように高い温度条件に曝されると、次第に粘度が上昇したり、ゲル化が生じる問題があった。このため、安定した品質を保持するためには、その保存や輸送において冷却装置を設けることが必要とされ、コストの上昇を招いていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来の芳香族ヨードニウム塩を含有する紫外線硬化型組成物において問題となった保存安定性の不良を組成的な面から改善し、長期間の保存に対しても特性が安定的に保持されるカチオン重合系紫外線硬化型組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、芳香族ヨードニウム塩がラジカルとの酸化還元反応によって重合開始種を発生することから、40~60℃のような高い温度条件において経時的に粘度が上昇したり、ゲル化するの、熱的に発生するラジカルと関係があると推定した。

【0006】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため、ラジカルを不活性化する化合物を種々検討した

結果、ラジカル重合禁止剤又は酸化防止剤を含有させることにより、粘度の上昇が少なく、長期の保存が可能になることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】即ち、本発明は、(A) カチオン重合性化合物、(B) ヨードニウム系光カチオン重合開始剤、及び(C) ラジカル禁止剤又は酸化防止剤を含有することを特徴とする紫外線硬化型組成物、及びこれを接着剤として用いた貼り合わせ型の光ディスクを提供するものである。

【0008】ここで、本発明の紫外線硬化型組成物に用いるラジカル禁止剤及び酸化防止剤としては、特にフェノール系化合物であることが硬化性の面から好ましい。フェノール系のラジカル禁止剤又は酸化防止剤が特に好ましい理由は、これらの材料の塩基性が一般に小さいので、過度の重合阻害因子となって硬化不良を引き起こすことが少ないためであると考えられる。

【0009】本発明の紫外線硬化型組成物は、長期保存安定性と紫外線照射後の硬化性が良好であり、これを貼り合わせ型光ディスクの接着剤として用いることで、安定した品質の光ディスクを提供することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A) カチオン重合性化合物としては、カチオン重合してポリマーを形成する化合物であれば、特に制限無く使用できるが、好適なものとしては、エポキシ基を有する化合物、オキセタン基を有する化合物、ビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0011】エポキシ基を有する化合物には、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、脂環エポキシ樹脂、ビニル基を有するオリゴマーをエポキシ化した樹脂等が挙げられる。

【0012】グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジ及び／又はトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリ及び／又はテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘプタ及び／又はヘキサグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等を挙げる

ことができる。

【0013】これらエポキシ樹脂は原料であるエピクロルヒドリンに起因して塩素が結合した有機分子を不純物として含有するが、光ディスク等の用途に使用する場合には塩素は高温高湿試験においてアルミニウム等、金属薄膜の腐食の原因となるために、組成物中の塩素含有量は低い方が好ましく、更に1%以下であることが特に好ましい。

【0014】グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロン840、840S、850、850S、860、1050、830、705、707、720、725、N-665、EXA-7015（全塩素0.14%）（以上、大日本インキ化学工業社製）、EX-201、EX-211、EX-212、EX-216、EX-252、EX-321、EX-622、EX-611、EX-216L（全塩素0.19%）（以上、ナガセ化成社製）、SR-16H、SR-NPG、NPG-DGE低塩素品（全塩素0.91%）、SR-16HL（EX）（全塩素0.24%）、SR-16KF（全塩素0.20%）（以上、阪本薬品社製）等が入手できる。

【0015】脂環エポキシ樹脂の具体例として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、リモノンジエポキシド等を挙げることができる。

【0016】脂環エポキシ樹脂の市販品として、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128（以上ユニオンカーバイド社製）、セロキサイド2021、セロキサイド2081、2083、2085、3000、エポリッドGT301、GT302、GT401、GT403（以上ダイセル化学工業社製）等が入手できる。

【0017】ビニル基を有するオリゴマーをエポキシ化した樹脂としては、具体的に、環状オレフィン化合物のエポキシ化物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン、エポキシ化ブタジエンスチレン共重合体エポキシ化イソプレンスチレン共重合体等を挙げることができる。

【0018】ビニル基を有するオリゴマーをエポキシ化した樹脂の市販品としては、EHPE3150、エポリッドPB3600、PB4700、D100、D200、エポフレンドA1005、A1010、A1020（以上ダイセル化学工業社製）等が入手できる。

【0019】オキセタン環を有する化合物の具体例として、1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、3-メチル-3-グリシジルオキセタン、3-エチル-3-グリシジルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチル

オキセタン等を挙げることができる。

【0020】オキセタン環を有する化合物の市販品としては、XDO、MOXA、EOXA、Oligo-OXT（以上東亜合成社製）等入手できる。

【0021】本発明に使用する(B)ヨードニウム系光カチオン重合開始剤は、紫外線の照射によってカチオン重合を開始する芳香族ヨードニウム塩であり、例えば、カチオン部分が、芳香族ヨードニウムであり、アニオン部分が、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $[\text{BX}_4]^-$ （ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基）で構成されるオニウム塩が挙げることができる。

【0022】具体例としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

【0023】ヨードニウム系光カチオン重合開始剤の市販品として、例えば、SARCATCD-1012（サートマー社製）、BBI-102、BBI-103（以上みどり化学社製）、RHODORSIL PI2074（ローディア社製）等が入手できる。

【0024】これら光カチオン重合開始剤のうち、アニオン部分が、 $[\text{BX}_4]^-$ （ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基）で構成されるオニウム塩が、光ディスクの用途に対してはアルミニウム等の金属薄膜への腐食性が低いので、より好ましい。

【0025】この条件を満足する市販品の光カチオン重合開始剤としては、例えば、上に列挙した中では、RHODORSIL PI2074等が挙げられる。

【0026】上記光カチオン重合開始剤は、単独若しくは2種類以上を組み合わせて使用してもよい。その使用量は、特に制限がないが、経済性等の面から紫外線硬化型接着剤組成物100重量部あたり0.3~10部が好ましい。

【0027】さらに、硬化性を高める目的で、光ラジカル発生剤又は増感剤を使用しても良い。そのような材料としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタロフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルスルフィド等のベンゾフェノン化合物、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン化合物、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物、ベンジルジメチルケタール、ベンジル等が挙げられる。

【0028】これら光ラジカル発生剤及び増感剤の市販品としては、例えば、イルガキュア184、イルガキュア651、イルガキュア819、ダロキュア1173 (以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、ルシリンTPO (BASF社製)、バイキュア55 (アクゾ・ノーベル社製)、カヤキュアDETX-S、カヤキュアBP-100 (日本化薬社製)、スピードキュアBMDS (ランブソン社製)等が挙げられる。

【0029】これらのうち特に、ヒドロキシアセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物を使用すると、均一で且つ高い硬化性が得られるので好ましい。

【0030】上に挙げた光ラジカル発生剤の市販品の中では、ヒドロキシアセトフェノン化合物としてはイルガキュア184、ダロキュア1173、ベンゾフェノン化合物としては、カヤキュアBP-100、スピードキュアBMDS、チオキサントン化合物としてはカヤキュアDETX-Sがそれぞれ該当する。

【0031】(C) 光ラジカル発生剤の使用量は、

(B) 光カチオン重合開始剤／(C) 光ラジカル発生剤の重量比が、0.2～1.0になるようにすることが好ましい。前記重量比が、1.0より大きいと、硬化速度の向上に十分な効果が得られず、0.2より小さくても、これ以上硬化性に対する効果はもはやなく、コストアップになるだけでなく、耐候性が悪化する場合がある。

【0032】本発明に使用する(C)ラジカル禁止剤又は酸化防止剤としては公知の化合物が使用できるが、特にフェノール系の化合物であることが好ましい。

【0033】フェノール系ラジカル禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*t*-ブチルハイドロキノン、*p*-*t*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6

-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール等が挙げられる。

【0034】フェノール系酸化防止剤としては、例えば、*n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5・5)ウンデカン、トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、テトラキス(メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,4-ビス((オクチルチオ)メチル)-*o*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。

【0035】フェノール系ラジカル禁止剤並びにフェノール系酸化防止剤の市販品としては、スミライザーBH T、BP-76、MDP-S、S、BBM-S、WX-R、BP-101、GA-80 (以上住友化学社製)、アデカスタブAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-75、AO-80、AO-330 (以上旭電化社製)、イルガノックス1010、1035、1076、1135、1141、1330、245 (以上チバスペシャルティケミカルズ社製)等が入手できる。

【0036】また、本発明の紫外線硬化型接着剤組成物には必要であれば、本発明の効果を損なわない範囲内で、ポリオール、無機充填剤、無機イオン交換体、レベリング剤、粘度調整剤、シランカップリング剤、顔料・有機染料等の着色剤、等を併用することができる。

【0037】本発明の組成物は、塗料、接着剤、インキの用途に特に制限無く適用することが出来るが、ここでは、DVD等の貼り合わせ型光ディスクに使用方法について説明する。

【0038】本発明の組成物は、基板上に均一な厚みの塗膜をスピンコート法やスクリーン印刷法等を用いて形成した後、紫外線を照射し、もう1枚の基板を貼り合わせて、目的の光ディスクを得ることができる。また、接着剤層に気泡が残ることを防止する目的で、以下のよう

な方法で目的の光ディスクを得ることができる。

【0039】(1) 組成物を滴下しながら紫外線を照射し、基板上にリング状に塗布した後、もう1枚の基板を重ね合わせ、スピニングコート等高速回転することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0040】(2) 組成物を滴下しながら紫外線を照射し、2枚の基板上にリング状に塗布した後、滴下した面同士を対向させ重ね合わせ、自重又は加圧することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0041】(3) 組成物を基板上にリング状に滴下した後、紫外線を照射し、もう1枚の基板を重ね合わせ、スピニングコート等高速回転することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0042】(4) 組成物を2枚の基板上にリング状に滴下した後、2枚の基板に紫外線を照射し、滴下した面同士を対向させ重ね合わせ、自重又は加圧することにより組成物を展延して、貼り合わせる方法。

【0043】本発明の組成物を硬化させるために用いる紫外線照射の方法としては、一般的な連続光照射以外に、閃光照射方式を使用してもよい。ランプは、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等が使用できる。紫外線の照射量は、組成物を十分に硬化させるために、 0.05 J/cm^2 以上が好ましい。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、以下実施例中「部」は「質量部」を表す。

【0045】実施例1

水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製EXA-7015）25部、固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製エピクロン1050）20部、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル（阪本薬品社製SR-16HL）55部、フェノール系酸化防止剤アデカスタブAO-80（旭電化社製）0.5部を90℃で3時間混合溶解した後、60℃まで温度を下げ、ヨードニウム系光カチオン

重合開始剤RHODORSILPI2074（ローディア社製）0.5部、光ラジカル発生剤イルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.5部、レベリング剤L-7604（日本ユニカー社製）0.2部を加え、1時間混合溶解し、紫外線硬化型組成物を調製した。

【0046】実施例2

実施例1において、フェノール系酸化防止剤としてアデカスタブAO-80を0.5部の代わりに同化合物1部を用いた以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型組成物を調製した。

【0047】実施例3

実施例1において、フェノール系酸化防止剤としてアデカスタブAO-80の代わりにスミライザBHT（住友化学社製）0.5部を用いた以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型組成物を調製した。

【0048】実施例4

実施例1において、フェノール系酸化防止剤としてアデカスタブAO-80の代わりにイルガノックス1010（チバスペシャルティケミカルズ社製）0.5部を用いた以外は、実施例1と同様にして、紫外線硬化型組成物を調製した。

【0049】比較例1

実施例1において、フェノール系酸化防止剤アデカスタブを用いない以外は、実施例1と同様にして、淡黄色透明の紫外線硬化型組成物を調製した。

【0050】実施例1～4及び比較例1で得た組成物を用いて、下記方法により保存安定性試験を行った。その試験結果を表1に示す。

【0051】保存安定性試験

各組成物の25℃における粘度をJIS K-6901に準じてBM型粘度計により測定した。次に、プラスチック容器に入れた各組成物を温度60℃の恒温槽に保存し、2、4、14日の各日数経過後に取り出し、前記と同様に25℃における粘度を測定した。

【0052】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
粘度 (mPa.s/25℃)	初期	600	620	610	614	610
	60℃2日	600	620	620	614	740
	60℃4日	600	620	620	614	ゲル化
	60℃14日	610	640	630	660	

【0053】表1から明らかなように、実施例1～4の組成物は、60℃の保存条件でも粘度の変化が小さいことが分かる。一方、比較例1の組成物は、60℃では粘

度上昇が大きく、4日ではゲル化してしまい、接着剤として使用できない状態になった。

【0054】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型組成物は、高温の保存条件でも特性変化が少ないので、夏期や高温地域における輸送や保存においても、温度条件を管理したり、コストのかかる冷却装置を使用する必要がなくなる。ま

た、DVD等の貼り合わせ型光ディスクの接着剤として用いることで、安定した品質の光ディスクを提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	5 D 1 2 1
C 0 9 J 129/10		C 0 9 J 129/10	
163/00		163/00	
171/02		171/02	
201/00		201/00	
G 1 1 B 7/24	5 4 1	G 1 1 B 7/24	5 4 1 K
			5 4 1 M
7/26	5 3 1	7/26	5 3 1

Fターム(参考) 4J002 CD001 CD011 CD021 CD051
 CD181 EE057 EJ027 EJ067
 EV077 EW176 EY016 FD077
 FD206
 4J005 AA07 BB01 BB02
 4J036 AB01 AB02 AB03 AB07 AB08
 AC02 AC08 AD08 AF06 AF08
 AF11 AJ15 AK02 AK03 FA10
 GA24 HA02 JA15
 4J040 DD051 EC001 EE021 JB07
 KA13 KA19 KA27 MA10 MB05
 MB09 NA21
 5D029 RA30 RA33
 5D121 AA07 EE28 FF02 FF03 FF13
 GG02